

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-135942

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 D 239/52		8615-4C		
B 0 1 J 31/02	X	7821-4G		
	1 0 2 X	7821-4G		
31/12	X	7821-4G		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-315831

(22)出願日 平成4年(1992)10月30日

(71)出願人 000102049

イハラケミカル工業株式会社

東京都台東区池之端1丁目4番26号

(72)発明者 友田 佳伸

静岡県庵原郡富士川町中之郷2256番地 イ

ハラケミカル工業株式会社研究所

(54)【発明の名称】 2-シアノー4, 6-ジメトキシピリミジンの製造方法

(57)【要約】

【構成】水と分離する有機溶媒中、4, 6-ジメトキシ-2-メタンスルホニルピリミジンと金属シアニドとを、相間移動触媒の存在下反応させることを特徴とする2-シアノー4, 6-ジメトキシピリミジンの製造方法。

【効果】水と分離する有機溶媒を使用するため、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒のごとき高価で水溶性の高い溶媒を用いる必要がなく、反応の後処理操作は簡単となり、使用溶媒のロスが少なく、その取扱いも簡単であり、かつ、溶媒の混入によって排水処理の負荷が増大する等の問題も無い。しかも生成した目的物は、使用した溶媒に可溶で過剰の金属シアニドや副生する塩類と容易に分離できるため、これを高収率、高純度で取り出すことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水と分離する有機溶媒中、4, 6-ジメトキシ-2-メタンスルホニルビリミジンと金属シアニドとを、相間移動触媒の存在下反応させることを特徴とする2-シアノ-4, 6-ジメトキシビリミジンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、EP-461079号公報に記載された除草剤の中間体として有用な、2-シアノ-4, 6-ジメトキシビリミジンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、2-クロロ-4, 6-ジメチルビリミジンとシアニ化カリウムを反応させ2-シアノ-4, 6-ジメチルビリミジンを製造する方法が提案されている〔Khim. Geterotsikl. Sodin., Sb. 1: Azotsoderzhashchie Geterotsikl, 345~348. Edited by: Hillers, S. Izd. "Zinatne": Riga, USSR. (1967)〕。

【0003】上記の方法を本目的に用いる場合、原料として2-クロロ-4, 6-ジメトキシビリミジンが必要となるが、この化合物は合成しにくく工業的入手が困難である等の問題を有しているため、この方法を2-シアノ-4, 6-ジメトキシビリミジンの製造方法としては適用し難かった。

【0004】また、無置換の2-メタンスルホニルビリミジンとシアニ化カリウムをジメチルホルムアミド溶媒中で反応させ2-シアノビリミジンを製造する方法が提案されている〔J. Chem. Soc., C, (7), 568-572 (1967)〕。

【0005】しかしながら、この方法は収率が41%と低かった。さらに、使用した溶媒のジメチルホルムアミドは高価であるうえに、水溶性が高いため排水へのロスが大きくなり不経済であるばかりでなく、排水処理の負荷も大きくなるなど、2-シアノ-4, 6-ジメトキシビリミジンの工業的な製造法としては問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、2-シアノ-4, 6-ジメトキシビリミジンを高収率で工業的に製造する方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、2-シアノ-4, 6-ジメトキシビリミジンの工業的製造方法について鋭意検討を重ねたところ、意外にも、水と分離する有機溶媒と相間移動触媒を使用する事により従来の問題点が解決し得る事を認め、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、水と分離する有機溶媒中、4, 6-ジメトキシ-2-メタンスルホニルビリミ

ジンと金属シアニドとを、相間移動触媒の存在下反応させることを特徴とする2-シアノ-4, 6-ジメトキシビリミジンの製造方法を提供するものである。

【0009】以下に本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明方法で原料として使用する4, 6-ジメトキシ-2-メタンスルホニルビリミジンは、特開昭63-23870号公報記載の方法により容易に製造できる。

【0011】本発明方法において使用する金属シアニドとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のシアノ化合物を挙げる事ができる。具体的にはシアニ化ナトリウム、シアニ化カリウム、シアニ化カルシウム、シアニ化セシウム等を例示する事ができる。

【0012】上記の金属シアニドは、固体または水溶液として用いる事ができるが、取扱いの利便性等の点から、水溶液中での使用が好ましい。

【0013】また、その使用量は、原料である4, 6-ジメトキシ-2-メタンスルホニルビリミジン1モルに対し等モル以上であればよく、好ましくは1.0~2.0モルである。

【0014】本発明方法において使用する相間移動触媒としては、通常その様に称しているものなら使用して差し支え無い。

【0015】このような相間移動触媒としては、例えばアンモニウム塩、ホスホニウム塩、クラウンエーテル等を挙げられる。

【0016】具体的にはテトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラフェニルアンモニウムブロミド、テトラフェニルアンモニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムヨリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムブロミド、18-クラウン-6等を例示することができる。

【0017】また、その使用量は、原料である4, 6-ジメトキシ-2-メタンスルホニルビリミジン1モルに対して0.1モル%~50モル%、好ましくは1モル%~10モル%である。

【0018】本発明方法において使用する溶媒は、水と分離する有機溶媒で、反応に不活性な溶媒なら使用して差し支え無い。

【0019】そのような溶媒としては、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素または芳香族ニトロ化合物等を挙げる事ができる。

【0020】具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、クロロトルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼ

3

ン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンジクロリド、ニトロベンゼンなどを、用いる事が可能な溶媒として例示できる。

【0021】また、その使用量は、攪拌できる量以上あれば差支えないが、好ましくは原料である4,6-ジメトキシ-2-メタンスルホニルビリミジン1モルに対して200ml~1000ml用いるのがよい。

【0022】なお、本発明方法においては溶媒は単独で、あるいは複数混合して使用しても差し支えない。

【0023】本発明方法において反応温度は、0~100℃、好ましくは0~70℃の範囲で行われる。

【0024】

【発明の効果】本発明は、水と分離する有機溶媒中、4,6-ジメトキシ-2-メタンスルホニルビリミジンと金属シアニドとを、相間移動触媒の存在下反応させることにより高収率、高純度で2-シアノー4,6-ジメトキシビリミジンが製造できるようになった。

【0025】さらに本発明方法においては、水と分離する有機溶媒を使用するため、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒のごとき高価で水溶性の高い溶媒を用いる必要がなく、反応の後処理操作は簡単となり、使用溶媒のロスが少なく、その取扱いも簡単であり、かつ、溶媒の混入によって排水処理の負荷が増大する等の問題も無い。

【0026】従って、本発明方法は工業的な2-シアノー4,6-ジメトキシビリミジンの製造方法として価値の高いものである。

【0027】

【実施例】次に本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明する。

【0028】(実施例1) 攪拌機、温度計、コンデンサー付き100mlの4つ口フラスコにジクロロメタン50mlと4,6-ジメトキシ-2-メタンスルホニルビ

4

リミジン21.8g(0.1モル)を入れ、系内を窒素置換した。次にシアン化ナトリウムの30%水溶液18.0g(シアン化ナトリウムとして0.11モル)、テトラフェニルホスホニウムブロミド2.10g(0.005モル)を入れ、室温で7時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液にジクロロメタン50mlを加え、有機層を分液し、さらに水洗、乾燥して、溶媒を減圧留去して得られた結晶をイソプロピルアルコール50mlで洗浄して2-シアノー4,6-ジメトキシビリミジン15.3gを得た。(収率92.6%、融点133~134℃)このものをガスクロマトグラフィーで分析したところ純度98.3%であった。

【0029】(実施例2) 攪拌機、温度計、コンデンサー付き100mlの4つ口フラスコにクロロベンゼン50mlと4,6-ジメトキシ-2-メタンスルホニルビリミジン21.8g(0.1モル)を入れ、系内を窒素置換した。次にシアン化ナトリウムの30%水溶液18.0g(シアン化ナトリウムとして0.11モル)、テトラブチルアンモニウムブロミドの50%水溶液16.1g(0.0025モル)を入れ、室温で2時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液にジクロロメタン50mlを加え、有機層を分液し、さらに水洗、乾燥し、溶媒を減圧留去して2-シアノー4,6-ジメトキシビリミジン16.0gを得た。(収率96.9%、融点133~134℃)このものをガスクロマトグラフィーで分析したところ純度98.4%であった。

【0030】(比較例) 相間移動触媒であるテトラブチルアンモニウムブロミドを用いず、反応温度を55℃、反応時間を9時間にそれぞれ変えたこと以外は、実施例2と同様に行ったところ、目的物である2-シアノー4,6-ジメトキシビリミジンの収率は53%、純度は87%であった。